

する試みがなされて来ている。すなわち、例えばハロゲン化アンモニウム、リン酸アンモニウム、リン酸アンモニウム等のこれらを用いて来た。しかしながら、例えば金銅化合物を試みられると、図面の特徴である耐熱性は維持されるが、十分な難燃性を付与するのが困難、リノール酸エチルを用いると十分な難燃性は付与されるが耐熱性は維持するのが困難、ポリリン酸アンモニウムを用いる、耐熱性を維持したまま十分な難燃性も付与できるが、硬化を水に浸漬すると質量減少が起り実用に供し得ない。すなわち、これまでではハロゲンフィン及びポリフェニルエーテル樹脂の特徴である耐熱性及び耐水性を維持しながら十分な難燃性を付与するのは困難であった。

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を解決すべくなくされたものであり、組成物中にハロゲンを含まない、すなわち、ハロゲンフリーで耐熱性及び耐水性を維持しながら十分な難燃性が付与された硬化性樹脂組成物を提供するものである。

【0007】
【課題を解決するための手段】本発明は、第1に(A)
ポリフェニレンエーテル系樹脂、(B)架橋剤、(C)
下記式(1)

RP (O) Ar₂、アリール基、または
 (1) ーベンジル基、アリール基、メタリル基、または
 ーブチル基である。またArはC₆〜C₃₀のアリー
 ール基もしくは炭化水素置換アリール基であり、2つの
 アリール基は同一でも互いに異なってもよく、共有
 結合を介して互いに結ばれていてもよい。(1)で示さ
 れる、反位型置換基を有するジアリールスフィンオキシ
 ド導体含有し、[(A)+(B)]100質量部に
 対し(A)が10〜98質量部、(B)が90〜2質量
 部、(C)が1〜80質量部である硬化性樹脂組成物お
 よびそのフィルムを提供する。なお、本発明の硬化性樹
 脂組成物は、全体としてハロゲンを含んでいない。

【0008】ここで、(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂が、1)不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、及び/またはi)ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボン酸及び/または酸無水物との反応生成物、から選ばれる1種以上であることは本発明の硬化性樹脂組成物の好ましい態様である。

(B) 薬劑中には多量脂性不飽和結合含有化合物が必ず含有されていなければならない。また薬劑が多量脂性不飽和結合含有化合物単独であることは、本発明の硬化性樹脂組成物の好ましい態様である。

【0009】第2に、第1の硬化性樹脂組成物（そのフィルムの場合を含む）を硬化して得られた硬化物を提供する。第3に、第1の硬化性樹脂組成物（そのフィルムの場合を含む）と基材からなる硬化性複合材料であって、基材を5〜90質量%の割合で含有することを特徴

とする硬化性複合材料を提供する。第4に、第3の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。第5に、第4の硬化複合材料と金樹脂からなる積層体を提供する。第6に、第1の硬化性樹脂組成物の膜が金樹脂の片面に形成されたことを特徴とする樹脂付き金樹脂を提供する。

【0010】以下、本発明を更に詳しく説明する。本発明で用いられる(A)ポリ(フェニルフェノール)系樹脂として、例えば、2,6-ジフェニルフェノールの単体重合で得られるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のメスチレンフェノール共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2-メチル-6-フェニルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと多官能フェニレン化合物の存在下で重合して得られた多官能ポリフェニレンエーテル樹脂、例えば、特開昭63-301222号公報や特開平1-297428号公報に開示されているような、2,6-ジメチルフェノールを主成分とし、フェニルと脂肪族第2アミンの存在下で重合して得られる含窒素ポリフェニレンエーテル樹脂等が挙げられる。

【0011】以上述べては、30℃、0.5 g/dlのクロロホルム溶液で測定した粘度が η_{sp}/C が0.1~1.0の範囲にあるものが好ましく使用できる。また、本発明でいうポリフェニレンエーテル系樹脂には変性物を含む、このような変性物としては、i) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂（特開第64-69628号公報、特開平1-113425号公報、特開平1-113426号公報参照）、ii) ポリフェニレンエーテル樹脂と不飽和カルボ酸及び/または酸無水物との反応生成物、が挙げられる。

【0012】本発明においては、(B)成分との相溶性を向上させるために、(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂として、上記1及び/または11)の変性樹脂、例へばアルキル化ポリフェニレンエーテル、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテル等を使用することが特に好ましい。本発明においては、(A)ポリフェニレンエーテル系樹脂は、(A)成分と(B)成分の計量、

【(A)+(B)】100質量部に對し、10~98質量部、好ましくは10~80質量部、より好ましくは20~75質量部範囲で加ふるが望ましい。(A)成分が10質量部未満の場合は、硬化体の耐衝撃性が低下するという問題を生じ、98質量部を超えた場合は硬化体の耐薬品性が低下するという問題を生じる。

【0013】本発明に用いられる（B）架橋剤の例としては、ジアリルフタレート、ジニルベンゼン、多官能性アクリロイル化合物、多官能性メタクリロイル化合物、多官能性イソシアネート、多官能性マレイミド、不

飽和ポリエステル、トリアルキルシロキサンエレート、トリアリルシロキサンエレート、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン-スチレン等の多官能性不飽和重合含有化合物を挙げることができ、これらは単独であつたは2種以上混合して用いられる。また、(B)架橋剤としてはエポキシ樹脂を用いることもでき、エポキシ樹脂としては、一官基中に2個以上のエポキシ基を含有するものであればよく、公知のものか一種のみもしくは2種以上組み合わせて用いられる。またエポキシ樹脂と先に述べた多官能性不飽和重合含有化合物を併せて用いる。

【0014】このようなエポキシ樹脂の代表的な例として、フェノール類またはホルコール類とエポキシドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、アミン類またはジアミン酸とエポキシドリンとの反応によって得られるグリシジル型エポキシ樹脂と、二重結合の酸化によって得られる内部エポキシ樹脂等が挙げられる（これらの詳細については、例えば、新保正編輯、「エポキシ樹脂ハンドブック」（日刊工業新聞社、1987）を参照のこと）。これらエポキシ樹脂は硬化したにも用いることができ、硬化物としては通常エポキシ樹脂の硬化に使用されている化合物として、例えば、アミン系としてジアミン型ジアミド、芳香族アミン等、フェノール環を有してアミノールポリアック樹脂、クレゾール環を有してアミノールポリアミン等、フェノール環を有してアミン型フェノール樹脂、ア、アニン変性・メラミン変性・グアニジン変性・ポリリアミド変性等の型変性フェノール樹脂等が挙げられ、これらは単独でまたは適宜に混合して用いられる。

【0015】(A) ポリフェニレンエーテル系樹脂、
(B) 架橋剤に対して硬化剤とともに硬化促進剤を使用
することもでき、硬化促進剤としては、通常エポキシ樹
脂に使用される硬化促進剤やラジカル開始剤が挙げら

として、例えば、パーベンキレン 2.5 B、パーチル P のような通常の過酸化物質が挙げられる。本発明において、(B) は架橋料として、多官能性不飽和含有化合物、例えばトリアリルアミン、トリアリルアミンエーテル及び/またはトリアリルシラネを用いることができる。例えば、誘電特性並びに耐熱性に優れた硬化体を得ることができる。また (B) は、例えば、エポキシ樹脂、例えばビスフェノール A 型エポキシ樹脂を用いる。さらに、硬化時の成型加工性に優れた硬化性樹脂組成物を得ることができる。

【0016】本発明において、(B)成分は、(A)成分と(B)成分の合計値100質量部に対し、90〜25質量部、好ましくは90〜20質量部、より好ましくは80〜25質量部の割合で含まれていることが望ましい。(B)成分が2質量部未満の場合は、硬化樹脂組成物の耐薬品性が低下するという問題を生じ、90質量部を超えた場合は硬化樹脂組成物の耐衝撃性が低下すると

という問題を生じる。本発明において (B) 成分中には、多官能性不飽和結合含有化合物が必ず含まれていないけれどもならない。

【0017】本発明において（C）成分として用いられ
るものは、下記式（1）

RP (O) Ar₁—C(=O)—Ar₂—C(=O)—Ar₃ (1)
 (ここでRはビニル基、アリール基、メタリル基、または
 1-ブテニル基である。またAr₁はC₆H₅—C₃H₇のアリ
 ール基もしくは炭化水素基型環アリール基であり、2つの
 アリール基は同一でも互いに異なってもよく、共有
 結合を介して互いに結ばれていてもよい。R₁はオ
 キシド誘導基を有するジアリールホス
 ド誘導体である。

[illegible]

キシド等を挙げることができ、これらは単独で、もしくは2種以上混合して用いられる。

【0019】本発明において、(C)成分は【(A)+B+100質量部】に好ましくは【(A)+B+80質量部】に好ましくは【(A)+B+20〜50質量部の割合で添加する】。(C)成分の添加量が【(A)+(B)+100質量部】に好ましくは【(A)+(B)+80質量部】に好ましくは【(A)+(B)+20〜50質量部の割合で添加する】量部にに対し1質量部未満の場合は(C)成分の添加が燃焼効果が大きい。また、熱処理工程に何ら影響と及ぼさない。(C)成分の添加が例えばUL94 V-0を満たすような十分な難燃性は発揮しないが、クラッキングや溶融したものが炭化ラワン-1に変わり、程度の差は出るが燃焼効果は現れる。(C)成分が10質量部以上の場合は、例えばUL94 V-0を満たすような十分な難燃性は現れる。また、例えばUL94 V-0を満たすような十分な難燃性を有する。(C)成分が50質量部を超えた場合には、酸化性樹脂組成物のワニスとしての粘度が上がりやすくなり、ワニスへ基材が含まれてきたりする等の理由で、複合材料の製造が困難になる。

(A)～(C)に加え、その用途に応じて所望の性能を

付与する目的で、本来の性質を損なわな範囲の量の充填剤や添加剤を配合して用いることができる。このような充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、酸化チタン、チタング酸バリウム、ガラスビーズ、ガラス中空球等を挙げることができる。また、添加剤としては、融剤、防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、着色剤等を用いることができる。さらに、(A)成分及び(B)成分以外の、例えばポリスチレン、ABS、SBS、水添SBS、SEBS等のスチレン系樹脂等の熱可塑性樹脂や、熱硬化性樹脂を1種あるいは2種以上配合することも可能である。

【0021】上記の(A)～(C)成分を混合する方法としては、3成分を溶解中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、あるいは押出し機等により加熱して行う溶融ブレンド法等が利用できる。溶液混合に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒、テトラヒドロフランが単独であるいは2種以上を組み合わせて用いられる。本発明の硬化性樹脂組成物は、あらかじめその用途に応じて所望の形に成形してもよい。成形方法は特に限定されない。通常は、樹脂組成物を上流した溶媒に溶解させ好みの形に成形するキャスト法、または樹脂組成物を加熱溶解し好みの形に成形する加熱溶融法が用いられる。

【0022】本発明の硬化性樹脂組成物は、以上に述べた硬化性樹脂組成物を硬化することにより得られるものである。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用することができる。加熱により硬化を行う場合その温度は、ラジカル開始剤の種類によっても異なるが、80～300℃、より好ましくは120～250℃の範囲で選ばれる。また時間は、1分～10時間程度、より好ましくは1分～5時間である。本発明の硬化性樹脂組成物は、フィルム状として良好に使用することができる。このようなフィルムを製造する方法としては特に限定されることはないが、例えば(A)～(C)成分と必要に応じて他の成分を溶解もしくは溶媒中に均一に溶解または分散させ、PETフィルム等に塗布した後乾燥する方法が挙げられる。また、この硬化性樹脂組成物は、後述する硬化重合材料と同様、金属箔及び/または金属板と張り合わせて用いることができる。

【0023】次に本発明の硬化性重合材料とその硬化体について説明する。本発明の硬化性重合材料は、本発明の硬化性樹脂組成物と基材からなることを特徴とする。ここで用いられる基材としては、ロービングクロース、クロス、チャップマット、サーフビングマグネットなどの各種ガラス布、アスベスト布、金属繊維布およびその他台成もしくは天然の無機繊維布、全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリベンゾオキサゾーリビニールゴール繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維などの合成繊維から得られる繊維または不織布、綿繊維などの合成繊維から得られる繊維または不織布、綿

布、麻布、フェルトなどの天然繊維布、カーボン繊維布、クラフト紙、コットン紙、紙-ガラス複合紙などの天然セルロース系布、ポリテトラフルオロエチレン多孔質フィルム、上記各種繊維からなるチャップマッドストランなどの短繊維布などがそれぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

【0024】このような基材の占める割合は、硬化性重合材料100質量部を基準として5～90質量部、より好ましくは10～80質量部、さらに好ましくは20～70質量部である。基材の割合が5質量部より少ないと複合材料の硬化後の寸法安定性及び強度が不十分であり、また、基材の割合が90質量部より多くなると複合材料の誘電特性が劣り好ましくない。本発明の硬化性重合材料には、必要に応じて樹脂と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。このようなカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミニウム系カップリング剤等一般のものが使用できる。

【0025】本発明の複合材料を製造する方法としては、例えば、本発明の(A)～(C)成分と必要に応じて上記カップリング剤等の他の成分とを、芳香族系、クートン系等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法が挙げられる。また(A)～(C)成分を溶解して基材中に含浸してもよい。含浸は浸漬(ディッピング)、塗布等によって行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際含浸や過度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返す、最終的に希望とする樹脂組成物および樹脂量に調整することも可能である。基材がの(A)～(C)成分の溶解溶液中に均一分散されるの後キャスト法等により成形され、又は該(A)～(C)成分に添加され均一に溶解混練された後所望形状に成形され、製造される。

【0026】本発明の硬化性重合材料は、このようにして得た硬化性重合材料を加熱等の方法により硬化することによって得られるものである。その製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、該硬化性重合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下にも層間を接合せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化重合材料を得ることができる。また、一度接合硬化させた硬化重合材料と硬化性重合材料を組み合わせて新たな層形成の硬化重合材料を得ることも可能である。層形成や硬化は、通常熱プレス等を用い、同時にに行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ層形成して得た未硬化あるいは半硬化の重合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。

【0027】層形成および硬化を同時に行う場合、そ

の条件としては、温度80～300℃、圧力0.0098～9.8MPa、時間1分～10時間の範囲、より好ましくは、温度150～250℃、圧力0.098～4.9MPa、時間1分～5時間の範囲で行うことができる。本発明の層形成とは、本発明の硬化重合材料と金属箔より構成されるものである。ここで用いられる金属箔としては、例えば、銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、3～200μm、より好ましくは3～105μmの範囲である。

【0028】本発明の層形成を製造する方法としては、例えば、上で説明した硬化性重合材料と、金属箔および/または金属板を目的に応じて層形成で積層し、加熱加圧下にも層間を接合せしめると同時に熱硬化させる方法を挙げることができる。本発明の層形成においては、硬化性重合材料と金属箔が任意の層形成で積層される。金属箔は表面として中間層としても用いることができる。上記の他、積層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。金属箔の接着には接合剤を用いることもできる。このような接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0029】上記の層形成や硬化は、本発明の硬化性重合材料の場合と同様の条件で行うことができる。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、樹脂付き金属箔として使用することもできる。本発明の樹脂付き金属箔とは、本発明の硬化性樹脂組成物の膜が金属箔の片面に形成されたものである。ここで用いられる金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、3～200μm、より好ましくは3～105μmの範囲である。

【0030】本発明の樹脂付き樹脂を製造する方法としては特に限定されることはなく、例えば(A)～(C)成分と必要に応じて他の成分を芳香族系、クートン系等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させ、金属箔に塗布した後乾燥する方法が挙げられる。塗布は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際含浸や過度の異なる複数の溶液を用いて塗布を繰り返す、最終的に希望とする樹脂組成物および樹脂量に調整することも可能である。

【0031】本発明の実施形態の例を本発明の例に基づき説明する。以下の実施例および比較例において「部」とは「質量部」を意味する。

【実施例1】(A)成分として、30℃、0.5g/dのクロロホルム溶液で測定した粘度 η_{sp}/C が0.54のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)50部、(B)成分としてトリアリルシリアレート(日本化成社製)46部、(C)成分としてアリルジフェニルメチルオキシシド(Aldrich社製)30部、硬化促進剤としてパーヘキシン25B

(日本油脂社製)6部、更にポリスチレン(OPPS、重量平均分子量27万)4部をトルエンに溶解させて70℃を調整し、これに目付107g/m²のガラスクロスを浸漬して含浸を行い、エアオーブン中で乾燥させ硬化性重合材料を得た。

【0032】次に硬化後の厚さが約0.8mmとなるように上記硬化性重合材料を6枚重ね合わせ、その両面に厚さ35μmの銅箔を用いて成形、硬化させた。この90分間プレス成形機を用いて成形、硬化させた。ここで得られた積層体について、UL94規格に基づいて燃焼性試験を行った所、V-0となった。また、A(セトイコー電子製TMA-10型)により積層体の熱膨張率は当たりの線膨張率の変曲点から求めたガラス転移温度は177℃であった。更に25℃24時間水浸漬後の、積層体の質量減少率は0.0%であった。

【0033】【実施例2】<無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの合成>特公平7-37567号公報の参考例3に記載の方法により無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルの合成を行った。すなわちドラムフレンジャーを用い、実施例1のポリフェニレンエーテル100質量部と無水マレイン酸2質量部、酸性促進剤としてパーヘキシン25B(日本油脂社製)1質量部を室温でドライエードした後、シリンドラ温度300℃、スクリーン回転数230rpmの条件で二軸押出し機により押し出して、無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを得た。<積層体の製造>評価>ポリフェニレンエーテルとして、上記無水マレイン酸変性ポリフェニレンエーテルを用いた他は実施例1と同様に積層体を作製。燃焼性の測定を行い、V-0となった。また実施例1と同様にTMAにより求めたガラス転移温度は174℃であった。更に25℃24時間水浸漬後の、積層体の質量減少率は0.0%であった。

【0034】【実施例3】<アリル化ポリフェニレンエーテルの合成>特公平5-8931号公報の実施例2に記載の方法によりアリル化ポリフェニレンエーテルの合成を行った。すなわち三口フラスコ中で、実施例1で用いたポリフェニレンエーテル2gを配水蒸留したTHF100mlに溶解させ、窒素気流下でn-ブチルリチウム(1.5モル/リ、ヘキサン溶液)2.2mlを加え、窒素雰囲気下で1時間加熱回流させた。室温まで冷却した後、アリルプロマイドを0.40g加え室温のまま30分間攪拌した。フラスコの内容物を多量のメタノール中に注いでポリマーを析出させ、ろ過、メタノールによる洗浄を3回繰り返して、白色粉末状の生成物を得た。HNMRによりアリル基の置換率を求めたところ、4%であった。

【0035】<積層体の製造・評価>(A)成分として上記アリル化ポリフェニレンエーテル60部、(B)成

分としてトリアリルイソシアヌレート40部、(C)成分としてアリルジフェニルホスフィンオキシド(Aldrich社製)30部、硬化促進剤としてパーヘキシン25B(日本油脂社製)6部、更にポリスチレン(GP PS、重量平均分子量27万)4部をトルエンに溶解させてワニスを作製し、実施例1と同様に積層体を作製、燃焼性試験を行いV-0の結果を得た。また実施例1と同様にTMAから求めたガラス転移温度は176℃であった。更に25℃24時間水浸漬後の、積層体の質量減少率は0.0%であった。

【0036】

【実施例4、5】硬化性樹脂組成物の組成部数を表1の通りに変えた以外は実施例1と同様に積層体を作製、燃焼性、ガラス転移温度、水浸漬後の積層体の質量減少率の測定を行った。以上実施例1～5の結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

実施例No.		1	2	3	4	5
(A) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル	50				
	無水マレイン酸変性 ポリフェニレンエーテル		50		55	66
	ポリフェニレンエーテル			60		
(B) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル					
	トリアリルイソシアヌレート ¹⁾	46	46	40	45	30
	ポリフェニレンエーテル					
その他成分 /質量部	GPSP ²⁾	4	4	4		4
	パーヘキシン25B ³⁾	6	6	6	6	
	パーチクルP ⁴⁾					2
(C) 成分 /質量部	SEBS ⁵⁾					10
	シリカ ⁶⁾				41	
	シリカ ⁶⁾	30	30	30	30	20
燃焼性試験 (UL94) 結果	ポリスチレン	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
	ホスフィンオキシド ¹⁾					
	ガラス転移温度 /℃	177	174	178	182	166
水浸漬後の質量減少率 /%		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

- 1) 日本化成 (株) 製
2) 重量平均分子量27万 ポリスチレン
3) 日本油脂 (株) 製 PH25B (硬化促進剤)
4) 日本油脂 (株) 製 PBP
5) 旭化成 (株) 製 タフテック (弾性樹脂) H1041
6) 鶴橋 (株) 製 CRS1031
7) Aldrich (株) 製

すなわち実施例1～5では(C)成分としてアリルジフェニルホスフィンオキシドを用いることで、様々な組成のポリフェニレンエーテル系樹脂/多官能性不飽和結合含有化合物系において耐水性、耐熱性を維持したままV-0となった。

【0038】

【表2】

【実施例6～8】硬化性樹脂組成物の組成部数を表2の

表2

実施例No.		6	7	8
(A) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル	30		30
	無水マレイン酸変性 ポリフェニレンエーテル		30	
	ポリフェニレンエーテル			
(B) 成分 /質量部	トリアリルイソシアヌレート	10	10	20
	ビスフェノールA型エポキシ樹脂	20	20	20
	ポリラック型エポキシ樹脂	20	20	20
その他成分 /質量部	フェノール/ポリラック樹脂	20	20	20
	イミダゾール	0.5	0.5	0.5
	パーヘキシン25B	2	2	2
(C) 成分 /質量部	アリルジフェニル ホスフィンオキシド	30	30	30
	燃焼性試験 (UL94) 結果	V-0	V-0	V-0
	ガラス転移温度 /℃	166	165	172
水浸漬後の質量減少率 /%		0.0	0.0	0.0

すなわち実施例6～8では、(C)成分としてアリルジフェニルホスフィンオキシドを用いることで、様々な組成のポリフェニレンエーテル系樹脂/エポキシ樹脂/多官能性不飽和結合含有化合物系においても耐水性、耐熱性を維持したままV-0となった。

【0041】

【表3】

【実施例9、10】硬化性樹脂組成物の組成部数を表3

表3

実施例No.		9	10
(A) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル	90	
	無水マレイン酸変性 ポリフェニレンエーテル		10
	トリアリルイソシアヌレート	10	90
(B) 成分 /質量部	トリアリルイソシアヌレート		
	パーヘキシン25B	3	10
	ポリフェニレンエーテル		
(C) 成分 /質量部	アリルジフェニル ホスフィンオキシド	20	50
	燃焼性試験 (UL94) 結果	V-0	V-0
	ガラス転移温度 /℃	162	193
水浸漬後の質量減少率 /%		0.0	0.0

すなわち(C)成分として、実施例1と同じアリルジフェニルホスフィンオキシドを用い、樹脂の組成を大きく減少分の測定を行った。以上実施例9、10の結果を表4示す。

【0042】

【表4】

【実施例11、12】硬化性樹脂組成物の組成部数を表

表 4

実施例NO.		11	12
(A) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル	50	
	無水マレイン酸変性 ポリフェニレンエーテル		50
(B) 成分 /質量部	トリアリルイソシアヌレート	40	40
	その他成分		
(C) 成分 /質量部	GPPS	4	4
	パーヘキシン25B	6	6
(C) 成分 /質量部	アリルジフェニル ボスフィンオキシド	1	5
	燃焼性試験 (UL 94) 結果	DB	V-1
ガラス転移温度 / °C		173	173
水浸漬後の質量減少分 / %		0.0	0.0

すなわち (C) 成分の添加量が (A) + (B) 110 硬化フィルムの燃焼性試験結果は V-0 であった。また 0 質量部に対し 1.0 質量部未満の場合、耐水性、耐熱性 実施例 1 と同様に TMA から求めたガラス転移温度は 175°C であった。更に 25°C 24 時間水浸漬後の、積層体の質量減少分は 0.0% であった。

【0044】 【表 5】

【実施例 13】実施例 2 と同様にワニスを作製し、これを 60°C で 3 時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥して硬化性組成物を得た。この硬化性組成物を真空状態で 180°C、90 分間加熱して硬化体を得た。この硬化体の燃焼性試験結果は V-0 であった。また実施例 1 と同様に TMA から求めたガラス転移温度は 176°C であった。更に 25°C 24 時間水浸漬後の、積層体の質量減少分は 0.0% であった。

【0045】

【実施例 14】実施例 2 と同様にワニスを作製し、これを PET フィルム上に塗布し、60°C で 3 時間乾燥させることにより、トルエンを乾燥して硬化性フィルムを得た。この硬化性フィルムを真空状態で、真空プレス中で 180°C、90 分間加熱して硬化フィルムを得た。この

表 5

実施例NO.		13	14	15
(A) 成分 /質量部	無水マレイン酸変性 ポリフェニレンエーテル	50	50	50
	トリアリルイソシアヌレート	40	40	40
(B) 成分 /質量部	GPPS	4	4	4
	パーヘキシン25B	6	6	6
(C) 成分 /質量部	アリルジフェニル ボスフィンオキシド	30	30	30
	燃焼性試験 (UL 94) 結果	V-0	V-0	V-0
ガラス転移温度 / °C		176	176	176
水浸漬後の質量減少分 / %		0.0	0.0	0.0

すなわちガラスクロスが入っていない、硬化体、硬化フィルム、硬化樹脂付き箔においても、(C) 成分としてアリルジフェニルボスフィンオキシドを用いることにより耐水性、耐熱性は維持されたまま V-0 となった。

【0048】

【比較例 1〜3】(C) 成分としてアリルジフェニルボスフィンオキシド (Aldrich 社製) の代わりに、

表 6

比較例NO.		1	2	3
(A) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル	50		
	無水マレイン酸変性 ポリフェニレンエーテル		50	
(B) 成分 /質量部	トリアリルイソシアヌレート	40	40	40
	その他成分			
(C) 成分 /質量部	GPPS	4	4	4
	パーヘキシン25B	6	6	6
(C) 成分 /質量部	芳香族二量体型リン酸エステル ¹⁾	30	30	30
	燃焼性試験 (UL 94) 結果	V-0	V-0	V-0
ガラス転移温度 / °C		87	84	88
水浸漬後の質量減少分 / %		0.0	0.0	0.0

8) 大八化学 (株) 製 PX-200

すなわち、(C) 成分として芳香族二量体型リン酸エステルを用いた場合、耐水性が維持され V-0 にはなったが、耐熱性が維持されなかった。

【0050】

【比較例 4〜6】(C) 成分としてアリルジフェニルボスフィンオキシド (Aldrich 社製) の代わりに、水酸化アルミニウム (ハイジライト H43M、昭和電工

表 7

比較例NO.		4	5	6
(A) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル	50		
	無水マレイン酸変性 ポリフェニレンエーテル		50	
(B) 成分 /質量部	トリアリルイソシアヌレート	40	40	40
	その他成分			
(C) 成分 /質量部	GPPS	4	4	4
	パーヘキシン25B	6	6	6
(C) 成分 /質量部	水酸化アルミニウム ¹⁾	30	30	30
	燃焼性試験 (UL 94) 結果	クラッ ク燃焼 試験 結果	クラッ ク燃焼 試験 結果	クラッ ク燃焼 試験 結果
ガラス転移温度 / °C		178	178	178
水浸漬後の質量減少分 / %		0.0	0.0	0.0

9) 昭和電工 (株) 製 ハイジライト H43M

すなわち、(C) 成分として水酸化アルミニウムを用いた場合、耐水性、耐熱性は維持されたが、クラック燃焼となり、耐熱性が現れなかった。

【0052】

【比較例 7〜9】(C) 成分としてアリルジフェニルボスフィンオキシド (Aldrich 社製) の代わりに、ポリリン酸アンモニウム (チャップ社製、テラージュ C6

0) を用いた以外はそれぞれ実施例 1〜3 と同様に積層体を作製、燃焼性試験、ガラス転移温度、水浸漬後の積層体の質量減少分の評価を行った。以上比較例 7〜9 の結果を表 8 にまとめて示す。

【0053】

【表 8】

表8

比較例No.		7	8	9
(A) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル	50		
	無水マレイン酸酸性		50	
	ポリフェニレンエーテル			60
	アリル化			
(B) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル	45	45	40
	トリアリルイソシアヌレート			
	PPPS	4	4	4
	その他成分			
(C) 成分 /質量部	パーヘキシン25B	8	6	6
	ポリリン酸アンモニウム	30	30	30
燃焼性試験 (UL94) 結果		V-0	V-0	V-0
ガラス転移温度 /℃		178	180	176
水浸漬後の質量減少分 /%		0.2	0.2	0.2

10) チップ (株) テラージュC60

すなわち、(C) 成分としてポリリン酸アンモニウムを
用いた場合、耐熱性を維持したままV-0となったが、
25℃24時間水浸漬後の質量減少分が0.2%あり、
実用に供し得なかった。
【0054】
【比較例10〜12】(C) 成分としてアリルジフェニ
ルホスフィンオキシド (Aldrich社製) の代わり
に芳香族二量体型リン酸エステル (大八化学社製、PX

【表9】
【0055】

表9

比較例No.		10	11	12
(A) 成分 /質量部	無水マレイン酸酸性	50	50	50
	ポリフェニレンエーテル			
	トリアリルイソシアヌレート	45	45	40
	アリル化			
(B) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル	45	45	40
	トリアリルイソシアヌレート			
	PPPS	4	4	4
	その他成分			
(C) 成分 /質量部	パーヘキシン25B	6	6	6
	芳香族二量体型リン酸エステル	30	30	30
燃焼性試験 (UL94) 結果		V-0	V-0	V-0
ガラス転移温度 /℃		23	37	82
水浸漬後の質量減少分 /%		0.0	0.0	0.0

すなわち、ガラスクロスが入っていない、硬化体、硬化
フィルム、硬化樹脂付き箔においても、芳香族二量体型
リン酸エステルでは耐水性が維持されV-0にはなる
が、耐熱性が維持されなかった。
【0056】
【比較例13〜15】(C) 成分として、アリルジフェ
ニルホスフィンオキシド (Aldrich社製) の添加

【0057】
【表10】

表10

比較例No.		13	14	15
(A) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル	50		
	無水マレイン酸酸性		50	
	ポリフェニレンエーテル			60
	アリル化			
(B) 成分 /質量部	ポリフェニレンエーテル	45	45	40
	トリアリルイソシアヌレート			
	PPPS	4	4	4
	その他成分			
(C) 成分 /質量部	パーヘキシン25B	6	6	6
	アリルジフェニル	85	85	85
	ホスフィンオキシド			
	燃焼性試験 (UL94) 結果	*	*	*

*: ワニス粘度が高すぎて各浸できなかつたため評価不能。

【0058】

すなわち、(C) 成分としてアリルジフェニルホスフィ
ンオキシド (Aldrich社製) を用いても、添加部
数が [(A) + (B)] 100質量部に對し、80部を
超えた場合はワニス粘度が高くなりすぎて、塗付に各浸
させることができない。
【発明の効果】 本発明により、ハロゲンフリーで特定の
難燃剤を用いることにより、硬化体のガラス転移温度を
低下させることなく、耐水性、難燃性が付与された硬化
性樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷
// C08L 71:12

識別記号

F I
C08L 71:12

7-72-D (参考)

Fターム(参考) 4F071 A439X A451 A451X A477

BF02 AF39 AF40 AF45 AF47

B802 B001

4F100 AB01B AB33B AH10A AK54A

BA02 CA02A CA08A EJ08A

GB43 JB06 JB12A JJ03

J107

4J026 AB22 BA05 BA07 BA22 BA40

BA41 BA46 DA05 DB36 GA07

4J027 AC01 AC06 AC10 BA16 BA17

BA18 BA22 BA23 BA29 CD02

CD03 CD01